

2,4 - 滴丁酯原药及其杂质 GC - MS 分析研究

黄修柱, 季 颖

(农业部农药检定所, 北京 100026)

Analytical Method for 2,4- D Butylate and its Impurities in Technical Material by GC/MS
Huang Xiuzhu, Ji Ying (Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100026)

Abstract: 2,4- D Butylate is an important herbicide in China. According to some toxicologic or phytotoxic problems, impurities had been taken into consideration for the safety assessment of pesticides. In this article, a gas chromatography- mass spectrometry method, using DB -1 column (30m $\times$ 0.32mm $\times$ 0.25 μ m), taking program temperature was developed to separate and analyze 2,4- D Butylate and 10 impurities in technical material. Using electron impact (EI) method, 2,4- D Butylate and 10 impurities were identified and confirmed. The way of dissociation of 2,4- D Butylate was discussed. Using GC- FID method, the content of 2,4- D Butylate and 10 impurities were measured.

Key word: 2,4- D butylate; Impurities; gas chromatography/mass spectrometry; dissociation

摘 要: 本文采用气相色谱- 质谱联用法对 2,4- 滴丁酯原药进行分离鉴定, 得到 2,4- 滴丁酯及其 10 个杂质质谱图, 分析这些质谱图, 推断出各自的结构; 并总结 2,4- 滴丁酯质谱裂解规律及 10 个杂质的质谱特征, 指导 2,4- 滴类化合物常规分析和残留分析。本文还对某企业的 2,4- 滴丁酯原药的杂质进行了定量分析, 实验结果证明, 行业标准中所限制的游离酚质量分数符合要求。

关键词: 2,4- 滴丁酯; 杂质; 气质联用; 质谱裂解

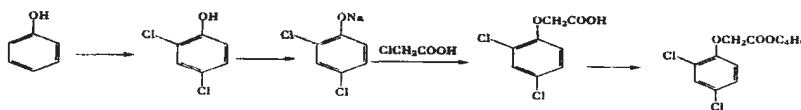
中图分类号: S482.4; O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1002- 5480 (2005) 08- 03- 05

1 概述

2,4- 滴丁酯^[1] 通用名称为 2, 4- D butylate, 化学名称为 2, 4- 二氯苯氧基乙酸正丁基酯。属于苯氧羧酸类除草剂, 主要用于防除一年

生阔叶杂草。到目前为止, 我国已登记有 27 个 2,4- 滴丁酯产品^[1]。2,4- 滴丁酯在我国生产量、使用量和出口量非常大。

2,4- 滴丁酯的合成路线如下:



收稿日期: 2005- 04- 21

2,4-滴丁酯的含量分析多采用气相色谱法^[2], 2,4-滴丁酯中杂质的分析测定未见报道。对 2,4-滴丁酯原药及其主要杂质进行分析, 对监控 2,4-滴丁酯原药质量, 减少药害, 保护农业生产有着及其重要的意义; 同时, 根据农药杂质的种类和含量, 可以有助于生产企业完善生产工艺, 提高 2,4-滴丁酯合成收率及产品质量, 降低合成成本, 增强市场竞争力, 促进产品出口。

2 实验部分

2.1 仪器 Finnigan-voyager 四极杆台式气-质联用仪; 气相色谱仪: HP6890, 带 FID 检测器。

2.2 试剂及溶液 丙酮: 色谱纯; 2,4-滴丁酯原药 (某企业提供, 含量标称 99.0%); 样品溶液配制: 称取 40mg (精确至 0.2mg) 2,4-滴丁酯原药, 置于 50mL 容量瓶中, 用丙酮溶解定容, 摇匀待用。

2.3 操作条件 GC/MS 条件: GC 条件: 柱温: 80 , 停 1min, 5 /min 上升至 230 ,

停 7min, 5 /min 上升至 280 , 停 8min; 进样口温度: 250 ; 载气 (高纯氮) 流量 1.6mL/min; 分流比 50:1。色谱柱: DB-1 (30m×0.32mm×0.25μm) 弹性毛细管石英柱。

MS 条件: EI 源; 源温 200 ; 电子能量 70eV; 传输线温度 250 ; 发射电流 300μA; 电子倍增器电压 350V; 扫描范围 50~450m/z; 扫描时间 0.45s; 扫描间隔 0.05s。

GC 定量条件: 同 GC/MS 中的 GC 条件, 采用邻苯二甲酸二丁酯作内标进行定量。

3 实验结果

3.1 2,4-滴丁酯原药中各成分测定典型质谱图 在上述条件下, 待仪器稳定后, 取 1μL 试样溶液注入到气质联用仪中, 得到总离子色谱图 (TIC 图), 对 TIC 图中每个峰进行分析, 得到不同质谱图, 对这些质谱图进行分析^[4], 并同谱库中质谱图进行比较, 判定得出每个色谱峰对应的结构。典型总离子色谱 (TIC) 图和质谱图 (图 1、2)。

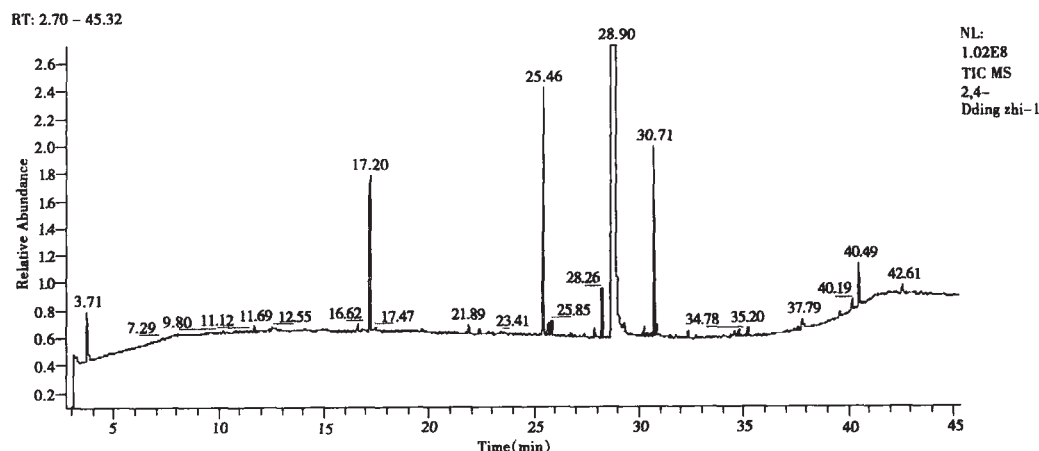


图 1 2,4-滴丁酯原药总离子色谱图 (TIC 图)

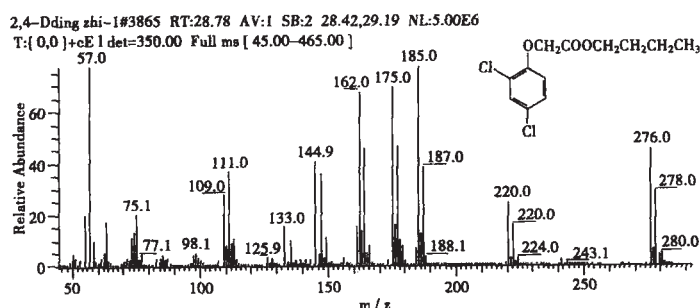


图 2 2,4-滴丁酯质谱图

3.2 2,4-滴丁酯及其杂质典型质谱碎片离子及含量比较 本试验采用气相色谱法对 2,4-滴丁酯进行定量试验,各杂质含量测定采用气相色谱-质谱总离子色谱图峰面积比值来进

行测定。根据质谱图,总结 2,4-滴丁酯及其原药中杂质的典型碎片离子,并测定某企业所生产的 2,4-滴丁酯原药,得到定量结果(表 1)。

表 1 2,4-滴丁酯及其杂质典型质谱碎片离子及含量

序号	名称	保留时间, tR	典型碎片离子(m/z)	分子离子峰(m/z)	含量/%
1	2,4-滴丁酯	28.8	276, 220, 185, 175, 162, 145, 133, 109, 75, 57	276	97.5
2	杂质 1	11.7	162, 133, 126, 98, 73, 63	162	0.10
3	杂质 2	12.5	162, 133, 126, 98, 73, 63	162	0.08
4	杂质 3	16.6	196, 160, 132, 97	196	0.10
5	杂质 4	25.4	262, 220, 185, 175, 162, 145, 109, 59	262	0.22
6	杂质 5	25.5	242, 207, 186, 151, 141, 128, 111, 57	242	0.28
7	杂质 6	25.7	242, 186, 141, 128, 111, 75, 57	242	0.12
8	杂质 7	27.4	276, 220, 185, 175, 162, 145, 111, 75, 57	276	0.16
9	杂质 8	27.9	276, 220, 185, 175, 162, 145, 109, 75, 57	276	0.12
10	杂质 9	28.2	276, 241, 220, 185, 175, 162, 145, 109, 75, 57	276	0.22
11	杂质 10	30.7	310, 275, 254, 219, 196, 179, 145, 109, 97, 57	310	0.24

4 讨论

4.1 我国生产的 2,4-滴丁酯原药的含量不一,一些企业的原药含量为 93%,一些企业的原药含量>96%。我国行业标准规定原药有效成分含量>82.0%,澳大利亚规定>960g/kg。本试验所选 2,4-滴丁酯为某企业生产,用于

登记试验的原药,含量经测为 97.5%,该原药含量满足各国要求。

4.2 根据 2,4-滴丁酯质谱图和质谱碎片离子,推断出 2,4-滴丁酯的质谱裂解式(图 3),这一裂解规律,对 2,4-滴丁酯的结构判定,特别是未知样品中的 2,4-滴丁酯的鉴定有着

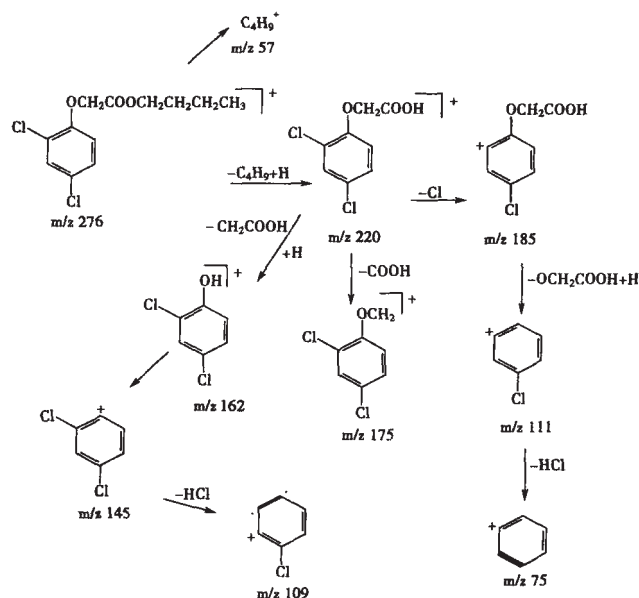


图 3 2,4-滴丁酯质谱裂解图

非常重要的作用。2,4-滴丁酯的分子离子峰为 m/z 276, 由于该化合物是二氯苯氧乙酸酯, 根据酯类化合物典型裂解规律 S 和最大烷基丢失原理推断, 该化合物易脱去酯基, 形成 m/z 57 和 m/z 220 互补离子峰。 m/z 220 进一步脱去羧基, 形成 m/z 175; 脱去 Cl, 形成 m/z 185; 脱去乙羧基, 吸收一个氢原子, 形成 m/z 162。

4.3 2,4-滴丁酯及含二氯苯氧乙酸酯类母体

结构的杂质质谱图中都含有 m/z 220; 对于微量 2,4-滴丁酯或其杂质的分析, 如 2,4-滴丁酯残留分析, 通常可以通过选择离子 m/z 220 进行 SIM 扫描检测, 从而可以排除基质干扰, 提高灵敏度。也可以在总离子流程图中提取出 m/z 220 离子色谱图, 方便寻找目标化合物。本试验选择 m/z 220 离子, 提取出该离子色谱图 (图 4), 从而发现保留时间为 25.4、27.4、

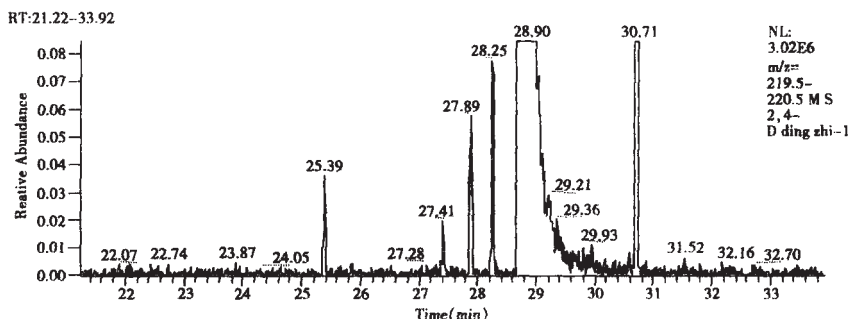


图 4 2,4-滴丁酯原药中各组分的 m/z 220 离子色谱图

27.9、28.2、30.7min 处存在含二氯苯氧乙酸酯母体结构的杂质, 提高了色谱峰的相对丰度, 方便了质谱解析。

4.4 杂质 7、8、9 为 2,4-滴丁酯异构体, 通过提取 m/z 220 和 m/z 2762 个离子色谱图 (图 5), 可以看出这 3 个化合物质谱图中都含有 m/z 276 和 m/z 220 碎片离子峰。其中, 杂质 7 保留时间为 27.4min, 在 TIC 图上, 该杂质没有任何色谱峰, 而在 m/z 220 和 m/z 2762 个离子色谱图上, 该峰很明显 (图 5)。杂质 1、2 为游离酚, 在 TIC 图上, 看不到二者的色谱峰, 而在 m/z 162 离子色谱图上, 这 2 个杂质

色谱峰很明显 (图 6)。

4.5 结合 2,4-滴丁酯的合成线路, 可分析得知杂质 1、2、3 为游离酚, 国际上很多国家都严格限制 2,4-滴丁酯原药中游离酚的含量。我国行业标准 HG2319-92 规定, 游离酚含量应 $<1.0\%$ [2], 澳大利亚规定进口农药中游离酚的含量 (以 2,4-二氯苯酚计) 应 $<3g/kg$ 2,4-滴。试验结果证明, 行业标准中所限制的游离酚质量分数符合要求。其中杂质 2 是没有反应完的 2,4-二氯苯酚, 杂质 1、3 为苯酚氯化时产生的副产物, 杂质 2 为杂质 1 异构体 2,6-二氯苯酚, 杂质 3 为 2,4,6-三氯苯酚。杂

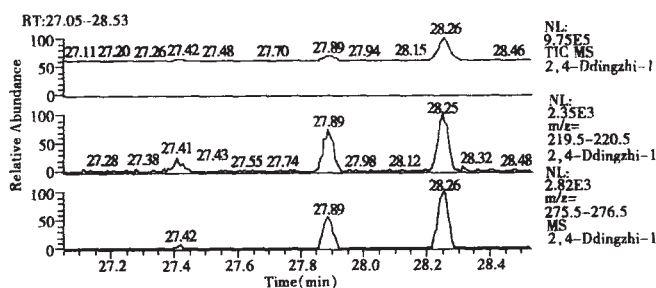


图 5 2,4-滴丁酯原药杂质 7、8、9 的 m/z 220、276 离子色谱图

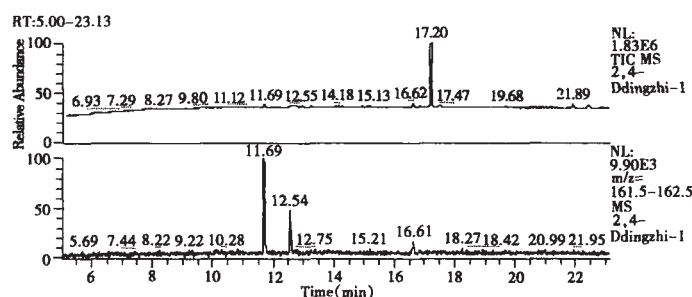


图6 2,4-滴丁酯原药杂质1、2的m/z162离子色谱图

质4为2,4-滴丙酯,是合成过程中最后一步反应原材料正丁醇中含有少量正丙醇与2,4-二氯苯氧乙酸发生反应所得到的副产物,杂质7、8为反应原材料正丁醇中含有少量叔丁醇、2-异丁醇与2,4-二氯苯氧乙酸发生反应所得到的副产物。杂质5、6为苯酚氯化时所生成氯苯酚参加合成反应所得到的副产物,杂质10为苯酚氯化时生成三氯苯酚参加后面合成反应得到的副产物,杂质9为苯酚氯化时所生成3,4-二氯苯酚参加后面合成反应得

到的副产物。分析这些杂质产生过程,从而易于分析和掌握合成过程所遇到的问题,可以完善生产工艺,提高2,4-滴丁酯合成收率及产品质量,降低合成成本。

参考文献

- [1] 农业部农药检定所.农药登记公告.2004年合订本
- [2] 中国标准出版社.2,4-滴丁酯原药.HG2319-1992
- [3] Pesticide Manual.The British Crop Protection Council
- [4] F.W McLafferty.Interpretation of Mass Spectra University Science Books Mill Vally, California 1980

(上接第33页)

3.3 积极培育新的外贸出口企业,发展技术含量高、附加值高的农药产品 我国农药产品的深加工水平低、技术含量较低,附加值低,跟不上日新月异的变化。所以提高农药产品的技术含量和质量已迫在眉睫。实践证明,出口农药产品质量的提高,可以使国际农药产品价格坚挺。因此我们应该由追求出口规模的粗放发展阶段转向增加技术含量高、附加值高的产品,鼓励企业参与国际竞争来提高生产技术水平,使其得到更快更好的发展。同时要积极构造全方位、多类型、高效益、低残留的农药产品外贸新格局,努

力实现国际市场的多元化。要在加强调查研究的基础上,捕捉信息,认真分析,增加销售渠道,建立销售网络和营销分拨中心。支持有条件的科技型企业利用农药产品的国产化设备和技术,选择有资源、有效益、有市场的项目在发展中国家建立合资企业,支持优势企业到国外建立生产基地和销售网络,从而带动我国农药产品的出口。此外国家农业部、商务部、中国石油和化工协会以及农药协会要积极帮助企业认真开展反倾销工作,建立产业损害预警机制,充分运用WTO争端解决机制,维护我国农药产品出口企业的权益。

勘误:2005年第7期第7页倒数第3行甲拌磷6%和辛硫磷4%,应为甲拌磷4%和辛硫磷6%。